



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Off nlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 04 615 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 04 615.0  
㉔ Anmeldetag: 7. 2. 97  
㉕ Offenlegungstag: 13. 8. 98

㉙ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 07 C 211/12**  
C 07 C 209/52  
C 07 C 209/70  
// C07C 255/24, B01J  
23/42, 23/44, C07D  
295/04, 227/02

**DE 197 04 615 A 1**

㉚ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉛ Erfinder:  
Fuchs, Eberhard, Dr., 67227 Frankenthal, DE;  
Ohlbach, Frank, Dr., 69121 Heidelberg, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

㉜ Verfahren zur Hydrierung von Verbindungen aus der Gruppe der Imine oder Enamine

㉝ Verfahren zur Hydrierung einer Verbindung aus der Gruppe der Imine oder Enamine I zu einem Amin II in Gegenwart eines Nitrils III, wobei das Nitril III im wesentlichen nicht hydriert wird, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mischung enthaltend eine Verbindung I und ein Nitril III in Gegenwart eines Katalysators IV mit einem molekularen Wasserstoff enthaltenden Gas umsetzt.

**DE 197 04 615 A 1**

POWERED BY **Dialog**

**Simple, economical selective hydrogenation of imine or enamine to amine in presence of nitrile - comprises catalytic hydrogenation with gas containing hydrogen, useful in purification of nitrile for polyamide fibre production, avoiding discoloration**

**Patent Assignee: BASF AG**

**Inventors: FUCHS E; OHLBACH F; FUCKS E**

### Patent Family

| Patent Number | Kind | Date     | Application Number | Kind | Date     | Week   | Type |
|---------------|------|----------|--------------------|------|----------|--------|------|
| DE 19704615   | A1   | 19980813 | DE 1004615         | A    | 19970207 | 199838 | B    |
| WO 9834899    | A1   | 19980813 | WO 98EP414         | A    | 19980126 | 199838 |      |
| AU 9860975    | A    | 19980826 | AU 9860975         | A    | 19980126 | 199902 |      |
| EP 960093     | A1   | 19991201 | EP 98905350        | A    | 19980126 | 200001 |      |
|               |      |          | WO 98EP414         | A    | 19980126 |        |      |
| BR 9807190    | A    | 20000125 | BR 987190          | A    | 19980126 | 200022 |      |
|               |      |          | WO 98EP414         | A    | 19980126 |        |      |
| CN 1252050    | A    | 20000503 | CN 98803998        | A    | 19980126 | 200036 |      |
| US 6153748    | A    | 20001128 | WO 98EP414         | A    | 19980126 | 200063 |      |
|               |      |          | US 99367069        | A    | 19990809 |        |      |
| MX 9907271    | A1   | 19991101 | MX 997271          | A    | 19990806 | 200106 |      |
| KR 2000070889 | A    | 20001125 | WO 98EP414         | A    | 19980126 | 200131 |      |
|               |      |          | KR 99707154        | A    | 19990807 |        |      |
| EP 960093     | B1   | 20010822 | EP 98905350        | A    | 19980126 | 200149 |      |
|               |      |          | WO 98EP414         | A    | 19980126 |        |      |
| JP 2001511165 | W    | 20010807 | JP 98533705        | A    | 19980126 | 200150 |      |
|               |      |          | WO 98EP414         | A    | 19980126 |        |      |
| DE 59801249   | G    | 20010927 | DE 501249          | A    | 19980126 | 200156 |      |
|               |      |          | EP 98905350        | A    | 19980126 |        |      |
|               |      |          | WO 98EP414         | A    | 19980126 |        |      |
| ES 2162419    | T3   | 20011216 | EP 98905350        | A    | 19980126 | 200206 |      |

**Priority Applications (Number Kind Date):** DE 1004615 A ( 19970207)

### Patent Details

| Patent      | Kind | Language | Page | Main IPC    | Filing Notes |
|-------------|------|----------|------|-------------|--------------|
| DE 19704615 | A1   |          | 3    | C07C-211/12 |              |
|             |      |          |      |             |              |

|  |    |   |   |             |                            |
|--|----|---|---|-------------|----------------------------|
| WO 9834899   | A1 | G |   | C07C-209/52 |                            |
| Designated States (National): AL AU BG BR BY CA CN CZ GE HU ID IL JP KR KZ LT LV MX NO NZ PL RO RU SG SI SK TR UA US |    |   |   |             |                            |
| Designated States (Regional): AT BE CH DE DK EA ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE                                  |    |   |   |             |                            |
| AU 9860975   | A  |   |   | C07C-209/52 | Based on patent WO 9834899 |
| EP 960093  | A1 | G |   | C07C-209/52 | Based on patent WO 9834899 |
| Designated States (Regional): BE DE ES FR GB IT NL   |    |   |   |             |                            |
| BR 9807190   | A  |   |   | C07C-209/52 | Based on patent WO 9834899 |
| CN 1252050   | A  |   |   | C07C-209/52 |                            |
| US 6153748   | A  |   |   | C07D-223/02 | Based on patent WO 9834899 |
| MX 9907271   | A1 |   |   | C07C-209/52 |                            |
| KR 2000070889  | A  |   |   | C07C-209/52 | Based on patent WO 9834899 |
| EP 960093  | B1 | G |   | C07C-209/52 | Based on patent WO 9834899 |
| Designated States (Regional): BE DE ES FR GB IT NL   |    |   |   |             |                            |
| JP 2001511165  | W  |   | 9 | C07D-295/02 | Based on patent WO 9834899 |
| DE 59801249  | G  |   |   | C07C-209/52 | Based on patent EP 960093  |
|  |    |   |   |             | Based on patent WO 9834899 |
| ES 2162419   | T3 |   |   | C07C-209/52 | Based on patent EP 960093  |

**Abstract:**

DE 19704615 A

Hydrogenation of an imine or enamine (I) to an amine (II) in the presence of a nitrile (III), which is not hydrogenated, comprises reacting the mixture with a gas containing hydrogen (H<sub>2</sub>) in the presence of a catalyst (IV). Also claimed is the use of catalyst (IV) for converting imines (I) to amines (II) in this way.

USE - (II) and (III), e.g. hexamethylene diamine (HMD), adiponitrile and aminocapronitrile, are valuable precursors for the production of polyamide fibres, e.g. nylon-6 or nylon-66.

ADVANTAGE - Tetrahydroazepine (IA) cannot be removed easily from fibre precursors but usually causes discoloration. An existing method for hydrogenating (I) to (II) in the presence of (III) uses a large excess of hydride, e.g. sodium borohydride or lithium tri-tert.-butoxy-aluminium hydride. This necessitates careful working up to remove salts and excess hydride without hydrogenating (III). Catalytic hydrogenation avoids these difficulties and is simple and economical.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2002 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 12021298

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung einer Verbindung aus der Gruppe der Imine oder Enamine I zu einem Amin II in Gegenwart eines Nitrils III, wobei das Nitril III im wesentlichen nicht hydriert wird, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung enthaltend eine Verbindung I und ein Nitril III in Gegenwart eines Katalysators IV mit einem molekularen Wasserstoff enthaltenden Gas umsetzt.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von Katalysatoren zur Umsetzung von Iminen oder Enaminen zu Aminen in Gegenwart von Nitrilen, wobei die Nitrile im wesentlichen nicht hydriert werden, mit einem molekularen Wasserstoff enthaltenden Gas.

Verfahren zur Hydrierung von Iminen oder Enaminen in Gegenwart von Nitrilen, wobei die Nitrile im wesentlichen nicht hydriert werden, sind bekannt.

Aus EP-A-0 502 439 ist bekannt, ein Imin wie Tetrahydroazepin in Gegenwart eines Nitrils wie 6-Aminocapronsäurenitril mit einem erheblichen Überschuß an Hydriden wie Natriumborhydrid oder Lithium-tri-tert.-butoxy-aluminiumhydrid zu N-(5-cyanopentyl)-1,6-hexamethyldiamin umzusetzen. Nachteilig ist bei diesem Verfahren, daß das Hydrid in vier- bis fünffachem Überschuß eingesetzt wird und nach der Umsetzung das aus dem Hydrid entstandene Salz abgetrennt werden muß. Zudem muß das auf die Hydrierung folgende Verfahren zur Aufarbeitung des Produktgemisches auf das verbleibende Hydrid und die gesamten Produkte jeweils abgestimmt werden, um eine Hydrierung des Nitrils bei der Aufarbeitung zu vermeiden.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das die genannten Nachteile vermeidet und die Hydrierung von Iminen zu Aminen in Gegenwart von Nitrilen, wobei die Nitrile im wesentlichen nicht hydriert werden, auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht. Demgemäß wurde das eingangs genannte Verfahren und die Verwendung von Katalysatoren für dieses Verfahren gefunden.

Als Verbindung I kommen vorzugsweise cyclische Imine, beispielsweise 3,4,5,6-Tetrahydroazepin, oder vorzugsweise cyclische Enamine, beispielsweise 4,5,6,7-Tetrahydroazepin sowie deren Gemische in Betracht.

Solche Imine und Enamine sowie Verfahren zu deren Herstellung sind allgemein bekannt.

Diese Imine oder Enamine können als einzelne Verbindungen vorliegen oder Addukte, insbesondere mit Aminen, bilden, wobei diese Addukte im Sinne der vorliegenden Erfindung ebenfalls als Imine oder Enamine bezeichnet werden.

Tetrahydroazepin kann bei der partiellen katalytischen Hydrierung mit einem molekularen Wasserstoff enthaltenden Gas von Adipodinitril zu 6-Aminocapronsäurenitril oder Mischungen, die 6-Aminocapronsäurenitril und Hexamethyldiamin enthalten, in der Regel in Mengen von 10 ppm bis 5 Gew.-% bezogen auf 6-Aminocapronsäurenitril erhalten werden.

Als Katalysatoren können bei dieser Hydrierung vorteilhaft solche auf der Basis eines Metalles ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus, Rhodium, Nickel, Cobalt, vorzugsweise Eisen eingesetzt werden, wobei die Katalysatoren weitere Elemente als Promotoren enthalten können. Im Falle von Katalysatoren auf der Basis von Eisen kommen als Promotoren insbesondere ein oder mehrere, wie zwei, drei, vier oder fünf Elemente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Silizium, Zirkonium, Titan und Vanadium in Betracht.

Solche Katalysatoren sowie die Verfahrensbedingungen

für die genannte Umsetzung sind beispielsweise in WO-A-96/20166, der Deutschen Anmeldung 196 36 768.9 und der Deutschen Anmeldung 196 46 436.6 beschrieben.

Adipodinitril, Aminocapronitril und Hexamethyldiamin, von denen 5 sich Tetrahydroazepin nicht einfach abtrennen läßt, sind bedeutende Faservorprodukte zur Herstellung von Polyamiden wie Nylon-6 oder Nylon-66, die Tetrahydroazepin üblicherweise als unerwünschte farbgebende Verbindung enthalten.

Als Nitrile III kommen vorzugsweise acyclische Nitrile, beispielsweise Adipodinitril und 6-Aminocapronitril sowie deren Gemische in Betracht.

Als Amine V kommen vorzugsweise acyclische Amine, insbesondere Hexamethyldiamin und 6-Aminocapronitril sowie deren Gemische in Betracht, wobei sich das Amin V von dem Amin II vorzugsweise unterscheidet.

Die Herstellung solcher Amine kann in an sich bekannter Weise, beispielsweise nach den für die Herstellung von Tetrahydroazepin genannten Verfahren, erfolgen.

Als Katalysatoren kommen vorzugsweise solche auf der Basis von Edelmetallmetallen, insbesondere Palladium und Platin sowie deren Gemische in Betracht. Die Katalysatoren können mit Cobalt, Eisen, Nickel, Rhodium, Ruthenium oder deren Gemische dotiert sein, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an katalytisch aktiven Elementen.

Die Katalysatoren können vorteilhaft in Form von Trägerkatalysatoren eingesetzt werden, wobei sich als Trägermaterial Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Titanoxid, Zirkonoxid und Gemische davon, insbesondere Aktivkohle empfehlen. Die Katalysatorträger können mit Verbindungen der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle oder deren Gemische dotiert sein.

Solche Katalysatoren sind an sich bekannt.

Die Reaktion wird in Gasphase oder bevorzugt in Flüssigphase kontinuierlich an einem Festbettkatalysator durchgeführt, insbesondere in Gegenwart von 0,01 bis 2 Gew.-% Wasser bezogen auf die Summe aus Nitril III und Verbindung I. Die Reaktionstemperatur beträgt zwischen 20 und 150°C, bevorzugt zwischen 40 und 120°C. Bei der Reaktion in Gasphase wird der Druck so gewählt, daß das zu reinigende Amin/Nitril-Gemisch zusammen mit Wasserstoff in der Gasphase vorliegt. In der Flüssigphase soll der Druck zwischen 1 und 200 bar, bevorzugt 5 bis 80 bar betragen. Wasserstoff wird bei entsprechendem Druck pur oder mit 5 bis 95% Stickstoff verdünnt zugegeben.

Das Amin II kann von dem Reaktionsgemisch nach an sich bekannten Verfahren, beispielsweise durch Destillation oder Extraktion abgetrennt werden. Solche Verfahren sind beispielsweise in der Deutschen Anmeldung 196 36 765.4 beschrieben.

Setzt man als Imin I Tetrahydroazepin und als Nitril III 6-Aminocapronsäurenitril ein, so erhält man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in Gegenwart oder Abwesenheit von Hexamethyldiamin als Amin V als Amin II Azepan. Azepan läßt sich von 6-Aminocapronsäurenitril und gegebenenfalls Hexamethyldiamin gut abtrennen, so daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Faservorprodukte mit hoher Reinheit und daraus Fasern mit guter Farbbeständigkeit erhalten werden können.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydrierung einer Verbindung aus der Gruppe der Imine oder der Enamine I zu einem Amin II in Gegenwart eines Nitrils III, wobei das Nitril III im wesentlichen nicht hydriert wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Mischung enthaltend eine Ver-

bindung I und ein Nitril III in Gegenwart eines Katalysators IV mit einem molekularen Wasserstoff enthaltenden Gas umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man die Hydrierung in Gegenwart eines von Amin II unterschiedlichen Amins V durchführt. 5

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man als Imin I Tetrahydrazepin einsetzt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man als Nitril III 6-Aminocapronsäurenitril einsetzt. 10

5. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 4, wobei man als Amin V Hexamethyldiamin einsetzt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei man als Katalysator IV einen Edelmetalle enthaltenden Katalysator einsetzt. 15

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei der Katalysator IV Palladium oder Platin als katalytisch aktive Komponente enthält.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei man als Katalysator einen Trägerkatalysator einsetzt. 20

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei man als Wasserstoff enthaltendes Gas Wasserstoff einsetzt.

10. Verwendung von Katalysatoren IV zur Umsetzung von Iminen I zu Aminen II nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9. 25

30

35

40

45

50

55

60

65